

10/019232

PCT/JPCO/04169

SP00 104169

日 本 国 特 許 庁

26.06.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

EC

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月29日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第215284号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

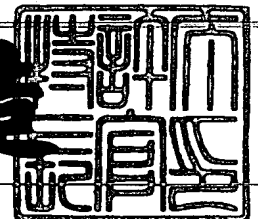
日本ゼオン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058504

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 PZ990080  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 A41D 19/00  
 B29C 41/14  
 C08L 9/00  
 C08F 2/22

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン  
 株式会社 川崎工場内

【氏名】 萩原 勝男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン  
 株式会社 川崎工場内

【氏名】 太田 久紀

【特許出願人】

【識別番号】 000229117  
 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社  
 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684  
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ディップ成形用ラテックス及びディップ成形物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 9.9～89.9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックス及びフェノール系老化防止剤を含有してなるディップ成形用ラテックス。

【請求項 2】 請求項 1 のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はディップ成形物及びディップ成形用ラテックスに関し、さらに詳しくは、耐熱変色性及び耐光変色性に優れ、塩素化処理による変色を引き起こす恐れがないディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】

手袋、指サック等のディップ成形物の製造に用いられるラテックスとしては、天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックス及び塩化ビニルラテックス等の各種ラテックスが挙げられるが、これまで、価格的な面から、家庭用、作業用及び医療用のほとんどの手袋用途で塩化ビニルラテックスが、一部で天然ゴムラテックスが使用されていた。しかしながら、塩化ビニルラテックスは、塩素を含んでいるために、焼却時に環境問題を引き起こす恐れがあり、ディップ成形物の物性においても、引裂き強度や突刺し強度が弱く、耐油性に劣る。また、天然ゴムラテックスは、蛋白質を含有しているために、アレルギー問題があり、ディップ成形物の物性においても、耐油性や耐薬品性に劣る。これらの点を勘案して、最近、合成ゴムラテックス、特に、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体ラテックスが

、耐油性に優れていることから、有機溶剤を使用する工業用手袋に、引裂き強度や耐薬品性に優れていることから、人体への汚染に関わる医療用に使用され始めている。

一方、これらのディップ成形物は直接皮膚に接触するので、風合いが柔らかいことが要求特性のひとつとして挙げられる。この風合いが柔らかい過ぎると、粘着性が高くなり、出来上がったディップ成形物が密着して、互いに剥がれ難くなる。通常、これを防ぐ方法として、タルク等の粉体をディップ成形物に添加する方法やディップ成形物の表面を塩素化処理する方法が採用されている。

しかし、ディップ成形物を塩素化処理すると、成形物がピンク色に変色するピンキングという問題があった。また、ディップ成形物は、様々な環境下に曝されているうちに熱、光によって物理的・化学的作用を受け変色するという問題があった。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記事情に鑑み、耐熱変色性、耐光変色性に優れ、更に塩素化処理により変色を引き起こす恐れがない（耐ピンキング性に優れる）ディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスを提供することにある。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、特定の化学構造を有する老化防止剤を含有する共重合体ラテックスを使用することにより、本目的を達成できることを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

#### 【0005】

かくして本発明によれば、共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 9.9～89.9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体及びフェノール系老化防止剤を含有してなるディップ成形用ラテック

スが提供される。

【0 0 0 6】

また、本発明によれば、上記ディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物が提供される。

【0 0 0 7】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

本発明のディップ成形用ラテックスは、共役ジエン単量体 1 0 ~ 9 0 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0 . 1 ~ 2 0 重量% 及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 9 . 9 ~ 8 9 . 9 重量% からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスである。

【0 0 0 8】

本発明で用いることのできる共役ジエン単量体は、特に限定されず、具体例としては、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - エチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン及びクロロプレン等を挙げることができる。これらの共役ジエン単量体は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種以上を組合せて用いることもできる。上記のうち、特に 1, 3 - ブタジエン又はイソプレンが好ましく用いられる。

【0 0 0 9】

共役ジエン単量体の使用量は、単量体の 1 0 ~ 9 0 重量%、好ましくは 2 0 ~ 8 0 重量%、さらに好ましくは 2 5 ~ 7 5 重量% である。1 0 重量% より少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に 9 0 重量% より多くなると引張強度が低下し、さらに手袋としての保形性も得られなくなる。

共役ジエン単量体の使用量は、これと併用するこれと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体の種類に応じて上記範囲内で適宜決定すればよい。

---

その他のエチレン性不飽和単量体としてエチレン性不飽和ニトリル単量体を使用する場合は、単量体の 3 0 ~ 9 0 重量%、好ましくは 3 5 ~ 8 0 重量% である。共役ジエン単量体の使用量が 3 0 重量% より少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に 9 0 重量% より多くなると引張強度が低下するので好まし

---

くない。

また、その他のエチレン性不飽和単量体として芳香族ビニル単量体を使用する場合は、単量体の 10～90 重量%、好ましくは 20～80 重量%である。10 重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に 90 重量%より多くなると、引張強度が低下するので好ましくない。

#### 【0010】

本発明で用いることのできるエチレン性不飽和酸単量体は、カルボキシル基、スルホン酸基、酸無水物基等の酸性基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されない。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ 2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の多価カルボン酸無水物；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体；(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸等のエチレン性不飽和リン酸単量体；などを挙げることができる。

#### 【0011】

これらのエチレン性不飽和酸単量体はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩として用いることもできる。これらのエチレン性不飽和酸単量体は、1 種類を単独で使用してもよく、2 種以上を組合せて用いることもできる。これらのエチレン性不飽和酸単量体のうち、特にメタクリル酸が好ましく用いられる。

エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、単量体の 0.1～20 重量%、好ましくは 1～15 重量%、さらに好ましくは 2～10 重量%である。0.1 重量%より少なくなるとディップ成形物の引張強度が低下し、逆に 20 重量%より多くなるとディップ成形物の引裂強度が低くなるとともに、風合いが硬くなる。

## 【0012】

共役ジエン単量体及びエチレン性不飽和酸単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、エチレン性不飽和ニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和酸誘導体系単量体、架橋性単量体等を使用することができる。

これらの単量体の種類及び使用量は、目的とするディップ成形物に要求される風合い、耐油性、機械的強度等の各種特性を勘案して適宜決定する。

## 【0013】

本発明に用いることのできるエチレン性不飽和ニトリル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリル等を挙げることができる。これらのエチレン性不飽和ニトリル単量体は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。これらのエチレン性不飽和ニトリル単量体のうち、アクリロニトリルが好ましい。

エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量は、目的とするディップ成形物の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、単量体の9～50重量%、好ましくは20～45重量%である。9重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが柔らかくなりすぎ、引張強度も低下する。逆に50重量%より多くなるとディップ成形物の風合いが硬くなる。

## 【0014】

本発明に用いることのできる芳香族ビニル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げることができる。これらの芳香族ビニル単量体は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。これらの芳香族ビニル系単量体のうち、スチレンが好適である。

芳香族ビニル単量体の使用量は、目的とする手袋の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、単量体の9.9～89.9重量%、好ましくは20～80重量%である。9.9重量%より少なくなるとディップ成形物の風合いが柔らかくなりすぎ、さらに引張強度も低下する。逆に89.9重量%より多くなるとディッ

ブ成形物の風合いが硬くなる。

【0015】

本発明に用いることのできるエチレン性不飽和酸誘導体系単量体は、特に限定されない。その具体例としては、例えば、エチレン性不飽和酸エステル単量体、エチレン性不飽和酸アミド単量体等が挙げられる。

【0016】

エチレン性不飽和酸エステル単量体は、エチレン性モノ不飽和酸又はエチレン性多価不飽和酸の、ハロゲン等の置換基を有していてもよい各種アルコールとのエステルである。

エチレン性不飽和酸エステル単量体の具体例としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸テトラフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸メトキシメチル、(メタ) アクリル酸エトキシエチル、(メタ) アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ) アクリル酸シアノメチル、(メタ) アクリル酸2-シアノエチル、(メタ) アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ) アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、(メタ) アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチル等の(メタ) アクリル酸エステル；マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル等の多価カルボン酸エステル；が挙げられる。

【0017】

エチレン性不飽和酸アミド単量体の具体例としては、例えば、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-プロポキシメチル (メタ) アクリルアミド等の(メタ) アクリルアミド系単量体が挙げられる。

【0018】

架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン等の共役ジビニル化合物；



ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

【0019】

本発明のディップ成形用ラテックスは、通常、乳化重合法で製造される。乳化重合する際の重合温度は限定されないが、低温で行うと、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましい。重合温度が45℃より低いと、より好ましい。

【0020】

本発明のディップ成形用ラテックスの製造において、単量体混合物の添加方法は特に限定されず、単量体混合物を重合反応器に一括して仕込む方法、単量体混合物を重合反応器に連続的に供給する方法、単量体混合物の一部を重合反応器に仕込み、その残りの単量体を重合反応器に連続的に供給する方法等のいずれを採用してもよい。

【0021】

本発明のディップ成形用ラテックスの製造に用いられる重合開始剤は、特に限定されない。

【0022】

具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ- $\alpha$ -キミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる

。過酸化物開始剤は、ラテックスを安定して製造することができ、しかも、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましく用いられる。開始剤の使用量は、その種類によって若干異なるが、単量体混合物に対して、0.01~0.6重量%であることが好ましい。

【0023】

また、過酸化物開始剤と還元剤との組み合わせでレドックス系重合開始剤として使用される。

【0024】

レドックス系重合開始剤の還元剤は特に限定されず、その具体例としては、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、還元剤によって若干異なるが、過酸化物1重量部に対して0.03~10重量部であることが好ましい。

【0025】

これらの開始剤のうち、過酸化物開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤が好ましい。

【0026】

本発明のディップ成形用ラテックスの製造に用いられる乳化剤も特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸及びその塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホコハク酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩等のアニオン性乳化剤；トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドの如きアンモニウムクロライドや、ベンジルアンモニウム塩等及び第4級アンモニウム塩等のカチオン性乳化剤； $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリアルエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げることができ

る。特に、アニオン性乳化剤又は非イオン性乳化剤が好適に用いられる。これらの乳化剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。乳化剤の使用量は特に限定されないが、単量体混合物に対して、0.1～9.0重量%であることが好ましい。

## 【0027】

なお、本発明のディップ成形用ラテックスの重合に際して、必要に応じて分子量調整剤、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。

## 【0028】

本発明のディップ成形用ラテックスの製造において、重合転化率は90%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは99%以上である。

## 【0029】

本発明のディップ成形用ラテックスの粒径は、通常、0.07～0.3  $\mu\text{m}$ 、好ましくは、0.08～0.2  $\mu\text{m}$ である。粒径が0.07  $\mu\text{m}$ より小さいとラテックスの粘度が高くなり取扱いが困難になり、更に配合安定性も低下する。また、0.3  $\mu\text{m}$ より大きいとディップ成形物の成膜性が悪くなる。

## 【0030】

本発明において使用する老化防止剤は、ラジカル連鎖禁止作用のあるフェノール系化合物である必要がある。一般に、老化防止剤として使用されるラジカル連鎖禁止作用のある化合物には、その他に芳香族アミン化合物があるが、ディップ成形物に対して汚染性であり、更に臭気の問題もあるので好ましくない。また、老化防止剤として、過酸化物分解作用のある化合物が挙げられるが、熱、紫外線によって黄色変色が発生し、それ単独では老化防止効果が小さいので好ましくない。

## 【0031】

フェノール系化合物には、モノフェノール化合物、ビス、トリス、ポリフェノール化合物、チオビスフェノール化合物等がある。その具体例として、モノフェノール化合物としては、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジオクチルフェノール、ブチルヒドロキ

シフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- $\alpha$ -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、ブチル化オクチル化フェノール等があり、ビス、トリス、ポリフェノール化合物として系は、2, 2'-メチレン-ビス-(6- $\alpha$ -メチル-ベンジル-*p*-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、*p*-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、変性ポリアルキル亜りん酸塩化多価フェノール等があり、チオビスフェノール化合物としては、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)等を挙げることができる。

【0032】

フェノール系化合物の中でも、常温で固体で、且つその融点がディップ成形物の製造で曝される最高温度より低いことが好ましい。通常、ディップ成形物にかかる最高温度は120℃程度である。老化防止剤が常温で液状であると臭気があり、融点が120℃より高いとディップ成形時に老化防止剤が溶融せずにディップ成形物に均一に浸透しないので好ましくない。

【0033】

フェノール系化合物の中で好ましく用いられる老化防止剤としては、上記の点を勘案して、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*p*-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物等が挙げられる。

【0034】

これらの老化防止剤の使用量は、目的とするディップ成形物の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、ラテックス固形分100重量部に対して0.1~3.0重量部である。0.1重量部より少ないと、熱変色、紫外線変色、強度低下が起こり、3.0重量部より多いと耐熱変色性、耐光変色性、強度維持効果が低下してくる。

【0035】

老化防止剤のラテックスへの添加方法は、特に限定されないが、ラテックスと

の混合の容易さを考慮して、通常、液状（分散体：エマルジョン又はディスパー  
ジョン）で添加される。その老化防止剤分散体は、通常、エマルジョン法又は粉  
砕法によって調製される。

## 【 0 0 3 6 】

エマルジョン法は、必要ならば、加熱して液状にした老化防止剤、乳化剤及び  
温水とを、十分に高速攪拌して、エマルジョンとして調製する方法である。老化  
防止剤分散体は、水が媒体であるので、エマルジョン法で利用できる老化防止剤  
の融点は、通常、水の沸点の 1 0 0 ℃ 以下、好ましくは 9 0 ℃ 以下である。

## 【 0 0 3 7 】

粉碎法は、エマルジョン法に使用できない融点が高い固体上のものを機械的に  
細粒化し、それを分散体にする方法である。

粉碎法には、ターボミル、ジェットミル等を用いる乾式粉碎と、コロイドミル  
等を用いる湿式粉碎法がある。粉碎による到達粒径が小さいこと及び粉碎時の発  
熱が少ないことから湿式粉碎法が好ましく、その中でも、メディア式湿式粉碎法  
が好ましい。

メディア式湿式粉碎法では、ボールミル、高速ビーズミル等を用いることが可  
能である。これらのうち高速ビーズミルによる粉碎が好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

高速ビーズミル法を、より具体的に説明すると、円筒状の容器に球状のメデイ  
アを充填し、アジテーターシャフトを用いて高速回転させ、メディアを運動させ  
た中に老化防止剤をポンプ等を用いて供給することにより回分式または連続式に  
粉碎する方法である。

メディアには、通常、直径 0. 5 mm 以上、好ましくは直径 0. 5 ~ 1 0 mm  
、さらに好ましくは 0. 5 ~ 3 mm の小粒径ビーズが用いられる。

ビーズの密度は、通常、 $2 \text{ g/cm}^3$  以上である。ビーズの材質としては、ジ  
ルコニアなどの高硬度のセラミックス；スチールなどの高硬度金属が好適に用い  
られる。

上記ビーズの好ましい充填量は、粉碎効率を考慮すると 6 0 ~ 9 5 % であり、  
さらに好ましくは 7 0 ~ 8 5 % である。

## 【0039】

本発明のディップ成形物は、本発明のディップ成形用ラテックスをディップ成形して得られる。通常、ディップ成形は、ディップ成形用配合液に型を浸漬し、型の表面にラテックスを沈着させ、次にラテックスを沈着させた型をディップ成形用配合液から引き上げ、乾燥することにより行う。ディップ成形法の実例としては、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーク凝着浸漬法などが挙げられる。

## 【0040】

ディップ成形に使用するディップ成形用配合液は、本発明のディップ成形用ラテックスを主成分とする配合液である。通常、このディップ成形用配合液には、ディップ成形用ラテックスの他、加硫剤（架橋剤）、ラテックスを金属イオン架橋させる為の加硫助剤、加硫促進剤、pH調整剤として塩基等を配合する。必要に応じて、充填剤、増粘剤等を配合することができる。このディップ成形用配合液に用いる本発明のディップ成形用ラテックスは、単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、本発明の目的を損なわない限り、天然ゴムラテックス、イソプレンゴムラテックス等の他のラテックスを併用することもできる。

## 【0041】

ディップ成形において、型を配合液に浸漬する前又は型を配合液から引き上げた後、凝固剤を使用する。使用方法としては、浸漬前の型を凝固剤の溶液に浸漬して型に付着させる方法、ラテックスを沈着させた型に凝固剤の溶液を振りかける方法などがある。

## 【0042】

ディップ成形において、ディップ成形用配合液から引き上げた後、温水処理又は熱処理を行うことによって、余剰の単量体及び配合助剤が除去され、また共重合体の架橋反応が促進される。温水処理又は熱処理の方法は特に限定されず、例えばラテックスを沈着させた型を温水に浸漬する方法、ラテックスを沈着させた型にオープン等の中で温風を吹き当てる方法、ラテックスを沈着させた型に赤外線照射する方法などを挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例中の%又は部は、特に断りのない限り、重量基準である。また、ラテックスの重量は、特に断りのない限り、固形分換算である。

また、実施例中の各種測定値は以下の方法によって得られたものである。

【 0 0 4 4 】

〔物性評価方法〕

(耐熱変色性)

ディップ成形物の試験片をオーブンを使用して、大気雰囲気中、160℃で10分間加熱した後、イエローインデックス(黄色み度:以下「Y. I.」という)を色差計(スガ試験機株式会社)で測定した。数値の小さい方が耐熱変色性が高い。

【 0 0 4 5 】

(耐光変色性)

ディップ成形物の試験片を耐光試験機(スガ試験機株式会社:ロングライフタイプ)を使用して、大気雰囲気中、63℃で16時間紫外線照射した後、Y. I. を色差計で測定した。数値の小さい方が耐光変色性が高い。

【 0 0 4 6 】

(耐ピンキング性)

5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液99部と濃塩酸1部とを混合して調整した遊離塩素溶液に、ディップ成形物を48時間浸漬し、取り出した後、2%アンモニア水溶液で十分洗浄し、更に水洗いした後、50℃のタンブラーで乾燥する。そのディップ成形物のa\*値(赤み度)を色差計で測定した。数値が小さい方が耐ピンキング性が高い。

【 0 0 4 7 】

(実施例1)

窒素置換した重合反応器に、1, 3-ブタジエン65部、アクリロニトリル2

3部、メタクリル酸12部、分子量調整剤（TDM：t-ドデシルメルカプタン）0.5部、軟水150部、アニオン性乳化剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：LAS-Na）2.5部、開始剤（過硫酸カリウム）0.2部及び還元剤（エチレンジアミン四酢酸）0.1部を仕込み、重合温度を30℃に保持して20時間反応させた後、反応停止剤を添加して重合を終了した。この時の重合転化率は99%であった。

得られたラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体ラテックスのpH及び濃度を調整して、固形分濃度45%、pH8.3にした後、老化防止剤としてポリフェノール化合物の2,5-ジ-tert-アミルハイドロキノン（例えば、大内新興社製：ノクラックDAH）を固形分換算で0.5重量部、ラテックス100重量部に添加して、共重合体ラテックスを得た。

【0048】

（実施例2～3、比較例1～3）

単量体組成及び老化防止剤を表1に示すように変えた他は、実施例1と同様にして、固形分濃度45%、pH8.3の共重合体ラテックスを得た。

【0049】



【表 1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
(単量体)						
1, 3-ブタジエン (部)	65	50	53	56	59	68
アクリロニトリル (部)	23		45		34	20
スチレン (部)		44		42		
メタクリル酸 (部)	12	6	2	2	7	12
(老化防止剤)						
老化防止剤	2, 5-ジ-tert-ブチル-4-メチルヒドロキノン	老化防止剤 A	ブチル化ニル化フェノール	老化防止剤 B	N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン	ジチオカルバミン酸ニッケル
融点 (°C)	172	115	<30	44	225	85
分散方法	ビーズミル	ビーズミル	イマルジョン	イマルジョン	ビーズミル	ビーズミル
	実施例			比較例		
	4	5	6	4	5	6
(デイツプ成形物物性)						
耐熱変色性	56.8	55.2	55.7	55.4	55.9	65.3
耐光変色性	52.7	50.9	51.2	50.3	51.5	60.2
耐ピンキング性	0.18	0.10	0.12	3.21	3.12	2.10
老化防止剤 A : p-クレゾールとジシロキシベンジインのブチル化反応生成物 老化防止剤 B : N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルフェニル)-p-フェニレンジアミン						

【0050】

(実施例 4)

硫黄 1. 0 部、酸化亜鉛 1. 5 部、酸化チタン 0. 7 部及び水酸化カリウム 0

． 03部、水3．2部を混合して調製した固形分濃度50%の加硫剤溶液7部を、実施例1で得られた固形分濃度45%のラテックス220部に混合してディップ成形用配合液を得た。一方、硝酸カルシウム20部、非イオン性乳化剤のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル0．05部及び水80部を混合して調製した固形分濃度20%の凝固剤溶液に手袋型を1分間浸漬し、引き上げた後、50℃で3分間乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。次に、凝固剤の付着した手袋型をディップ成形用配合液に6分間浸漬し、引き上げた後、その手袋型を20℃で3分間、乾燥した。次いで、その手袋型を80℃で20分間乾燥機で乾燥し、引続き120℃迄昇温し、25分間熱処理して、手袋型の表面に固形皮膜物を得た。最後にこの固形皮膜物を手袋型から剥し手袋形状のディップ成形物を得た。これらのディップ成形物の評価結果を表1に示す。

【0051】

(実施例5～6、比較例4～6)

実施例2～3、比較例1～3で得られた共重合体ラテックスを用いて実施例4と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】

表1のディップ成形物の評価結果から、比較例のディップ成形物について以下のことがわかる。

本発明で規定した以外のラジカル連鎖禁止作用のある芳香族アミン化合物を老化防止剤として使用した比較例1及び2のラテックスを使用して得られた比較例4及び5のディップ成形物は、耐熱変色性及び耐光変色性は良いが、耐ピンキング性が悪い。

本発明で規定した以外の過酸化分解作用のあるジチオカルバミン酸塩を老化防止剤として使用した比較例3のラテックスを使用して得られた比較例6のディップ成形物は、耐熱変色性及び耐光変色性及び耐ピンキング性が悪い。

【0053】

これに対して、本発明の共重合体ラテックス1～3を用いた実施例4～6のディップ成形物は、耐熱変色性及び耐光変色性及び耐ピンキング性に優れていることがわかる。

【発明の効果】

かくして本発明によれば、耐熱変色性及び耐光変色性に優れ、更に塩素化处理により変色を引き起こす恐れがない（耐ピンキング性に優れる）ディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスが提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱変色性及び耐光変色性に優れ、更に塩素化処理により変色を引き起こす恐れがない（耐ピンキング性に優れる）ディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスを提供すること。

【解決手段】 共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 9.9～89.9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックス及びフェノール系老化防止剤を含有してなるディップ成形用ラテックスを使用する。

また、そのディップ成形用ラテックスを使用してディップ成形物を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第215284号
受付番号	59900729972
書類名	特許願
担当官	畑 規子 2183
作成日	平成11年 8月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 7月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
氏 名 日本ゼオン株式会社